

PAT-NO: JP02002121287A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002121287 A

TITLE: POLYMERIZER AND POLYMERIZATION METHOD

PUBN-DATE: April 23, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

GILSON, JEAN-MARC

COUNTRY

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DOW CORNING SA

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP2001224560

APPL-DATE: July 25, 2001

PRIORITY-DATA: 2000200018162 ( July 26, 2000)

INT-CL (IPC): C08G085/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process enabling a polymer to be produced by an improved method by the use of an efficient static reactor.

SOLUTION: The polymerizer comprises a reactor (1), feed means (10, 25) for feeding a monomer to an inlet means (2) and an outlet means (5); furthermore, a means for introducing a viscosity control agent into the feed means is set so as to form a reaction mixture containing the monomer. The polymerizer is adapted so as to maintain the temperature in a reaction chamber (3) and the flow of the reaction mixture/polymer obtained at substantially prescribed levels, respectively. The polymerizer is under control by a control means (24)

which works as follows: any variance from a previously specified pressure drop between the inlet means (2) and the outlet means (5) is detected, and if a variance occurs, the compensatory rate for introducing the viscosity control agent is put to computer processing so as to return the pressure drop between the inlet means (2) and the outlet means (5) to a regulated value.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

(11)特許出願公開番号

特開2002-121287

(P2002-121287A)

(43)公開日 平成14年4月23日(2002.4.23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 8 G 85/00

識別記号

F I  
C 0 8 G 85/00

テーマート\*(参考)  
4 J 0 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願2001-224560(P2001-224560)

(22)出願日 平成13年7月25日(2001.7.25)

(31)優先権主張番号 0018162.8

(32)優先日 平成12年7月26日(2000.7.26)

(33)優先権主張国 イギリス (GB)

(71)出願人 592015259

ダウ・コーニング・ソシエテ・アノニム  
DOW CORNING SOCIETE  
ANONYME

ベルギー国、7180 セネフェ、バルク・ア  
ンダストリエル（番地なし）

(72)発明者 ジャンーマルク・ギルソン

アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、リバティー・ドライブ 4612

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外7名)

Fターム(参考) 4J031 CA02 CA15 CA17 CA22 CE01

CG07 CG12 CG43 CG44 CG48

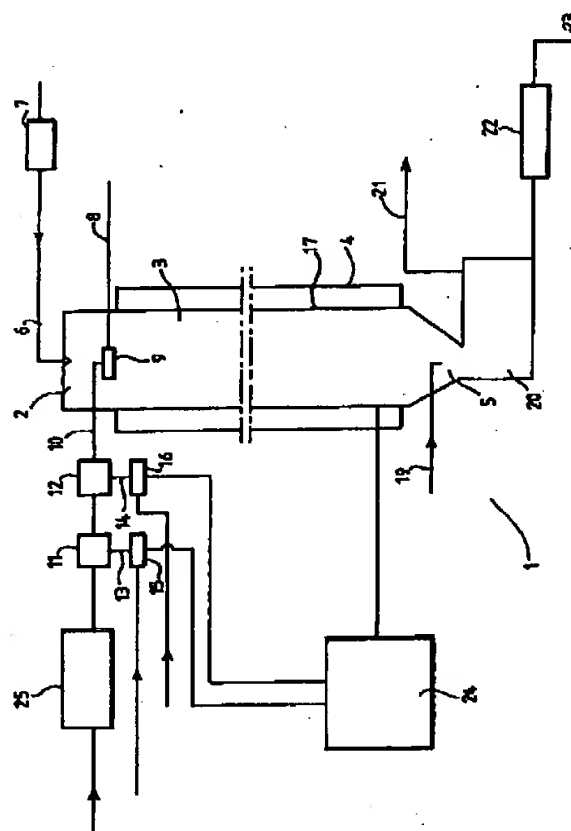
**最終頁に続く**

(54) 【発明の名称】 重合反応器及び方法

(57) 【要約】

【課題】 効率の良いスタティック反応器を使用することにより改良された方法でポリマーを生成出来るプロセスを提供すること。

【解決手段】 本発明の装置は、反応器（１）、モノマーを入口手段（２）へ供給する供給手段（１０、２５）及び出口手段（５）を含む。粘度制御剤を供給手段へ導入する手段がモノマーを含む反応混合物を形成するように設置されている。本装置は、反応室（３）の中の温度値、及び得られる反応混合物／ポリマーの流量を実質的に一定に維持するように適合されている。制御手段（２４）を使用して入口手段（２）と出口手段（５）との間の予め定められた圧力降下値からのあらゆる変動を検出し、該変動が生じたならば入口手段（２）と出口手段（５）との間の圧力降下を規定値に戻させるように粘度制御剤を導入する補償速度をコンピュータ処理して制御する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 i) 入口手段(2)、細長い中空反応室(3)、及び出口手段(5)を含む反応器(1)、  
 ii) モノマー及び／又はオリゴマーを前記入口手段(2)に供給する供給手段(10、25)であって、前記入口手段(2)は反応混合物を前記反応室(3)に導入するように適合されること、並びに  
 iii) 少なくとも1種類の粘度制御剤を前記供給手段に導入してモノマー及び／又はオリゴマーを含む反応混合物を形成する手段(11、13、15、12、14、16)；を含む予め定められた粘度範囲の液体ポリマーを製造するための連続式スタティック重合反応器装置において、前記装置が温度及び前記反応室(3)の中のあらゆる反応混合物／ポリマーの流量を実質的に一定に保つようにするように適合されること、並びに入口手段(2)と出口手段(5)の間で予め定められた圧力降下のあらゆる変動も検出して、もしそのような変動が生じたならばコンピュータ処理をして少なくとも1種類の粘度制御剤の1種類以上を前記供給手段へ導入する補償速度を制御するように適合される制御手段(24)が設置され、前記補償速度により入口手段(2)と出口手段(5)との間の圧力降下を予め定められた値に戻させることを特徴とする前記反応器装置。

【請求項2】 少なくとも1種類の粘度制御剤を供給手段へ導入する手段が、前記制御手段(24)から信号を受け取って処理するように適合されるポンプ(15、16)を含み、前記信号が前記ポンプを通る粘度制御剤の流量を示すことことを特徴とする、請求項1に記載の反応器装置。

【請求項3】 前記反応室(3)が20ないし250mmの直径及び250ないし20,000mmの長さを有する中空円筒であり、かつ前記長さが前記直径寸法の少なくとも2倍であることを特徴とする、請求項1または2に記載の反応器装置。

【請求項4】 前記制御手段(24)が、反応室(3)の圧力降下を監視出来るコンピュータ内蔵装置であり、圧力検出手段から圧力降下情報を受け取ること、及び前記制御手段(24)は、その受け取った情報を粘度制御剤の補償流量を計算出来る形に翻訳して各粘度制御剤をプレミキサー(11、12)に導入する手段(15、16)で補償流量を開始させるのに好適な形で計算結果を詳しく説明する信号を送ることが出来るようにプログラム化されることを特徴とする、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の反応器装置。

【請求項5】 前記圧力検出手段が、入口手段(2)と出口手段(5)との間の圧力降下の値を定期的又は連続\*

$$OV = \frac{100}{PB} \left[ (SP - PV) + \frac{1}{T_1} \int_0^t (SP - PV) dt - T_0 \cdot \frac{dPV}{dt} \right]$$

(式中、OVは最大ポンプ流量のパーセンテージであり、※50※り、PBは比例帯幅であり、SPは設定点値であり、P

\*的に検出出来るマノメーター、及び前記値を制御手段へ送信するように適合される圧力送信器を含むことを特徴とする、請求項4に記載の反応器装置。

【請求項6】 1種以上の粘度制御剤を、いろいろな速度でモノマー及び／又はオリゴマー流に加えて反応混合物を生成すること、

前記反応混合物を入口手段(2)から反応室(3)へ供給すること、

前記反応室(3)の中で前記反応混合物／ポリマーを重合させた後、得られたポリマーを重合反応器の出口手段(5)で収集することを含む重合反応器の中で予め定められた粘度範囲の液体ポリマーを製造する方法において反応混合物／ポリマー流量及び温度は実質的に一定値で維持されること、並びに前記入口手段(2)と出口手段(5)との間の圧力降下値は、予め定められた値から前記圧力降下の変動を検出するために適合される制御手段によって監視され、そのような変動が生じたらコンピュータ処理して少なくとも1種類の粘度制御剤の1種類以上を導入する補償速度を制御することであって、前記補償速度によって入口手段(2)と出口手段(5)との間の圧力降下は予め定められた値に戻させることを特徴とする前記方法。

【請求項7】 前記ポリマーが、シリコン結合型-ORラジカルを有するオルガノシリコン化合物の重合によって作られる液体オルガノシロキサン物質である(式中、Rは水素原子、又は最大6個の炭素原子を有するアルキル基を表す、但し、R基の少なくとも幾つかは水素原子である)ことを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記粘度制御剤が、ドデシルベンゼンスルホン酸、n-ヘキシルアミン、テトラメチルグアニジン、ルビジウム又はセシウムのカルボン酸塩、マグネシウム、カルシウム又はストロンチウムの水酸化物、一般式  $[X(PX_2=N)_sPX_3]^+ [MX_{(v-t+1)}R^{III}_t]^-$  (式中、Xはハロゲン原子を示し、MはPaulingのスケールによる1.0ないし2.0の電気陰性度を有する元素であり、R<sup>III</sup>は最大12個の炭素原子を有するアルキル基であり、sは1ないし6の値であり、vはMの原子価、即ち酸化状態であり、そしてtは0ないしv-1の値である)を有するホスホニトリルクロライド触媒から選ばれる触媒のような活性化剤であることを特徴とする、請求項6又は7に記載の方法。

【請求項9】 加えられる粘度制御剤の濃度の調整量が次式の関数であることを特徴とする、請求項6又は7に記載の方法。

【数1】

Vはプロセス値であり、そしてT<sub>D</sub>は時間差である)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体ポリマー製造用重合反応器及び前記反応器の中で製造された液体ポリマーの粘度を制御する手段に関する。本発明は、具体的にはスタティック反応器に関し、更に具体的にはモノマー及び／又はオリゴマーの重合、例えば縮合反応による、で有用なスタティック反応器に関する。また、本発明は液体ポリマーの製造プロセスにも関する。

【0002】

【従来の技術および課題】重合反応器は種々の重合プロセスに使用されている。反応器は、バッチ式又は連続式プロセスに好適である。本発明は後者の連続式プロセスに関する。極く最近利用されている連続式重合反応器は、試薬及び必要に応じて触媒を混合して反応混合物を反応器に通過させる幾つかの運動部分を有するダイナミック系であるダイナミック反応器はかなりの量のメンテナンスが必要であり、しかも運動部分のなかには破損の可能性もある。反応混合物を反応器に通すのに使用する運動部分がない連続式スタティック反応器も知られている。これらの反応器の中で適切な混合を行なうには適合した内部の形状及び／又は内部部品、例えば邪魔板、によって最適化が行なわれる。

【0003】既存の連続式スタティック反応器では、特に触媒の効率のよい分布と熱伝達が重要な場合には、試薬の滞留時間はかなり長くなることがある。効率の良いスタティック反応器を使用することにより改良された方法でポリマーを生成出来る重合プロセスを提供するニーズが未だにある。

【0004】EP-A-522,776は、重合反応器の中でモノマー及び／又はオリゴマーを縮合することによる液体ポリマー製造プロセスを開示している。このプロセスでは、モノマー及び／又はオリゴマーを適切な量の触媒と混合し、得られる反応混合物を圧縮ガスと混合することによりその反応混合物を発泡体状のコンシステンシーにまでさせることを包含している。或る実施態様では、入口は、追加の圧縮ガスも狭い反応室も使用して発泡体の生成を促進する噴霧装置となっている。発泡体によって空気-液体の大きい界面が形成されて縮合重合反応が促進される。しかしながら、反応器はこのプロセス用に特注されなければならない。

【0005】EP065,729号は、縮合反応による液体ポリマーの製造プロセスを開示していて、そのプロセスでは、モノマー及び／又はオリゴマーは触媒と混合された後、噴霧装置によって分散されると、反応室の中で小液滴を形成して分散状態で重合が行なわれる。この場合、使用される触媒量は予め定められた一定量として加えられており、その量はプレミックス組成物中のオルガノシリコン化合物の重量基準で触媒は一般的に0.0

0.1ないし5重量%であった。このプレミックスを噴霧するために使用される圧縮空気は同じ速度でこの系に供給され、そして抜き出される。

【0006】連続式を基本にして、決められた最終粘度範囲を有するオルガノシロキサンポリマーのような液体ポリマーを製造する試みは、例えば米国特許第4,250,290号及び英国特許公報第1,174,219号に開示されている；米国特許第4,250,290号は、ジオルガノポリシロキサンの連続式製造プロセスを開示していて、そのプロセスでは、触媒が環状ポリシロキサンモノマーに加えられ、その結果得られる混合物はプラグ型流動によってスタティックミキサーの中を通される。このポリマー粘度は、二重の方法で制御される、即ち、まずスタティック反応器の最初の部分に連鎖停止剤を加え、次に重合が完結する時に触媒を不活性化することによる。英国特許公報第1,174,219号は、出発物質が先ず混合室の中で混合されるプロセスを開示している。こうして生成した混合物は反応室の中を通り、排出部材に入れられる。この反応室には、全長に沿って少なくとも1個の脱ガスゾーンが備えられているので、それによってガスを反応混合物から取り除くことが出来る。最終反応生成物の粘度は、反応混合物が反応室を通る速度により制御される。

【0007】概ね、先行技術は、予め定められた所定の粘度のポリマーを得るために定期的に粘度を測定し、追加の混合段階を利用し、反応生成物を、より高い粘度又はより低い粘度と混合することにより不適切な粘度を有するポリマー反応生成物の製造の問題を解決している。この種の混合段階によって反応生成物の分子量分布は広くなり、承知の通り或る例では、その結果得られるポリマーの機械的諸特性に悪影響を与える。更に、追加段階を使用することはプロセスが長くなり、従って一般的に価格が高いプロセスとなる。

【0008】ドイツ国特許公報第3914912号は、ポリマーが反応室を出る時に、そのポリマー粘度を測定して所定の範囲に入らないと判定されたあらゆるポリマーは自動的に排出され、この排出されたポリマーに含まれる触媒が中和又は不活性化されたのち、反応器へ再循環されることにより必要な粘度を有する高分子量のポリマーを得るシステムが記載されている。しかしながら、この手段には粘度の決定と試料の再循環との間にかかなり長い無駄時間があり従って不適正な粘度で潜在的にかなりの量の反応生成物が再循環の開始前、及び反応条件等を変更する前に反応室から出て行く。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の局面によると、

- i) 入口手段、細長い中空反応室、及び出口手段を含む反応器、
- ii) モノマー及び／又はオリゴマーを前記入口手段に供

給する供給手段であって、前記入口手段は、反応混合物を前記反応室に導入するように適合されること、並びにiii) 少なくとも1種類の粘度制御剤を前記供給手段に導入してモノマー及び／又はオリゴマーを含む反応混合物を形成する手段、を含む予め定められた粘度範囲の液体ポリマーを製造するための連続式スタティック重合反応器装置において、前記装置が温度及び前記反応室の中のあらゆる反応混合物／ポリマーの流量の値を実質的に一定に保つようにするように適合されること、並びに入口手段と出口手段の間で予め定められた圧力降下のあらゆる変動も検出して、コンピュータ処理をして少なくとも1種類の粘度制御剤の1種類以上を前記供給手段へ導入する補償速度を制御するように適合される制御手段が設置されていて、前記補償速度により入口手段と出口手段との間の圧力降下を予め定められた値に戻させること、を特徴とする前記反応器装置が提供される。

【0010】本明細書で使用する“含む”と言う概念は、“包含する”、“内包する”及び“から成る”と言う表記を意味していて、包含する最も広い意味で使用する。

【0011】疑いを避けるために、前記粘度制御剤（複数の粘度制御剤がある場合は各粘度制御剤、以後、前記粘度制御剤と言う）はモノマー及び／又はオリゴマーを含む供給手段の中に導入されることを理解すべきである。全ての粘度制御剤が供給手段に加えられこと（即ち、粘度制御剤＋モノマー及び／又はオリゴマー）により生成して得られる混合物は、今後は反応混合物と呼ぶことにする。入口に続く反応室にある組成物は、今後は反応混合物／ポリマーと呼ぶことにする（即ち、未反応の反応混合物と、モノマー及び／又はオリゴマーの重合の結果得られるポリマー生成物の組み合わせ物）。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、モノマー及び／又はオリゴマーの縮合により製造されるこれらのポリマー製造に特に有用である。縮合はASTM D883-54Tで定義されるように縮合水或いはその他の或る単純な物質の分離を伴って2種類以上の分子が結合する化学反応であると理解される。縮合反応の典型的例は、両反応とも水を遊離するカルボン酸とアルコールとの反応によるエステル生成、又は2種類のアルコールの反応によるエーテルの生成である。本発明のプロセスに好適な或る具体的縮合重合反応は、シラノール基を有するオルガノシリコン化合物の縮合によるポリシロキサン物質の生成である。

【0013】ポリマー又はモノマー及び／又はオリゴマーに関連して本明細書で使用する“液体”と言う用語は、25℃の温度で流動して、力又は重力を受けると、入れられた容器の形状に適合出来るコンシステンシーを有するタイプの物質を指す。明確にすると、このことから液体物質と言う用語は、25℃で大気圧で明らかに固

体又は明らかに気体である物質、及び25℃以上で熱可塑性である物質を除くと言える。例えば、“液体ポリマー”は、例えば25℃で20mm<sup>2</sup>/秒の粘度を有する低粘度ポリマーも、例えばゴム状物質ばかりでなく、例えば圧力のもとで流動する或るゲルのような或る種の極めて緩く架橋した物質のような高粘度を有するポリマーも含む。

【0014】入口手段は、圧力のもとで反応混合物を反応室へ供給する手段に取り付けられているのが好ましい。例えば、入口手段は、供給手段から反応混合物を反応室へ供給する圧送装置に取り付けられてもよい。

【0015】好ましい実施態様では、反応混合物は入口手段の中で圧縮ガスと混合され、そのガスを使って反応混合物／ポリマーを反応器の反応室の中を通過させる。この圧縮ガスは、例えば空気又は窒素のようなあらゆる好適なガスが可能である。このような好ましい実施態様では、前記ガスと反応混合物との混合はこの反応混合物が発泡状コンシステンシーに達する方法で行なわれる。この方法では、空気と液体の間に大きい界面が発生するので、この系では縮合系重合反応には特に有用となる。

【0016】入口手段に噴霧装置が取り付けられるのが最も好ましい。噴霧装置は当業界では周知である。反応混合物はいずれの慣用の手段、例えば反応混合物を加圧して噴霧装置を通してその反応混合物から微粒子のスプレーを形成させること、によって噴霧することでもよい。或いはまた、比較的広く使用されている方法は、圧縮ガス、例えば圧縮空気又は窒素を使用してこのガスが噴霧装置を通る時に反応混合物を噴霧する方法である。これらは2-流体ノズルシステムと呼ばれることがおおい。反応混合物から微細な液滴を形成してそれを高速回転プレートに供給することによる、所謂、回転式噴霧装置も広く使用されている。反応混合物が噴霧されると追加の圧縮ガスを使用すること、及び反応混合物が供給される反応室の幅が狭いことによって組成物は全ての成分が極めて十分に分散されて混合されている発泡状コンシステンシーに達するようになる。

【0017】反応室は細長く円形断面を有するのが好ましい。実質的な円筒形反応室は、その他の断面を有する反応室よりも製造し易く、しかも混合をよくすること、及びデッドスペースをなくするためには好ましい形状を有する。最も好ましくは反応室は細長いチューブであって、実質的には直線状でもコイル状でもらせん状でも或いはその他のいろいろな好適な形状である。コイル状又はらせん状反応室は、反応器の所要の全長又は高さを短くすると言う長所がある。細長いと言う用語は、反応混合物／ポリマーの流動方向での反応室の長さが、その反応室の最も幅広い点での直径の少なくとも2倍であることを意味することにする。反応室の内径は好ましくは2ないし25cm、好ましくは5ないし10cmである。これより大きい直径も可能であるが、反応混合物／ポリ

マーの中で確実に充分な混合と熱伝達が行なわれるような、反応器の中で充分な流動が生じるような充分な反応混合物が供給される場合に限り有効であろう。大きい直径の反応室に対する適切な流量は大抵の場合、旨くないないだろう。反応室の長さは好ましくは25cmないし50メートル、更に好ましくは20ないし40メートルだろう。反応室は欧州特許出願書第0522776号に記載されているタイプの多孔質壁を有してよいが、非多孔質が好ましく、例えば炭化鋼製であってもよい。

【0018】反応室壁は、この壁の周りに空隙が形成されるように、壁から隔てられた断熱ジャケットで取り囲まれるのが好ましい。断熱ジャケットは、反応室の形をとることが出来るので、形状的には長くてかつ円筒状である。或いはまた、断熱ジャケットは、内部に反応室が収められていて、例えば前記のようにこの内部では反応室がコイル状又はらせん状であり、直方体又は短い円筒形が可能である。多孔質壁を有する反応室の場合、断熱ジャケットの外側は、多孔質壁から反応室へ供給される流体には不透過性であるならば、断熱ジャケットは実質的にどの材料で作ってもよい。好適な材料には、亜鉛めっき又はステンレススチール、ガラス、プラスチック又はエナメル張り金属が挙げられる。反応室の温度が反応過程を通じて確実に一定となるように、断熱ジャケットには、加熱及び／又は冷却装置を取り付けることが出来る。

【0019】出口手段は、触媒中和、脱気、濾過手段及び重合プロセスを完結するのに必要なその他の技術のような反応終了用のあらゆる適切な装置を含むことが出来る。

【0020】供給手段は、1種類以上のプレミキサーが中に入っているパイプラインが好ましい。前記プレミキサー（複数のプレミキサーがある場合は各プレミキサー、以下、前記プレミキサーと言う）は、好適なあらゆる形をとることが出来るが、モノマー及び／又はオリゴマー及び粘度制御剤と一緒に受け入れて粘度制御剤を混合するように適合されることが好ましい。各粘度制御剤は、必要と考えられる一定の速度又はいろいろな速度のどちらかによって連続式を基準としてプレミキサーに導入されるのが好ましい。

【0021】プレミキサーは、更に、得られるモノマー及び／又はオリゴマー／粘度制御剤が、このプレミキサーを離れて別の粘度制御剤を導入するために前述で定義した別のプレミキサーに供給されるか、又は入口手段を通り反応室に供給される出口を有する。前記プレミキサーは加熱機構を組み入れてもよく、それによって、反応混合物の温度を高温、例えば反応室に導入する前の反応温度に上げることが出来る。しかしながら、モノマー及び／又はオリゴマーはこの系のいずれのプレミキサーの中に導入される前に熱交換器に通されるのが好ましい。前記系では、モノマー及び／又はオリゴマーが供給手段

の更に下流に進む前に、所定の反応温度に達するまで熱交換器の中を再循環する。或いはまた、更に反応室の中を移動する反応混合物／ポリマーの温度が反応室の全長にわたって実質的に一定に維持されるために反応混合物は、加熱ガスを使用するか、又は反応混合物が供給される反応室を加熱することにより加熱することが出来る。反応混合物及びガスが各々熱交換器によって加熱され、そして予め定められた温度値に達するまで反応室には導入されないのが最も好ましい。

10 【0022】本発明による粘度制御剤は、大まかに2つのグループに分けることが出来、今後は“活性化剤”と“不活性化剤”と呼ぶことにする。活性化剤は触媒のような化合物であることから反応混合物の中に含まれる活性化剤の量が増えると反応混合物／ポリマーの反応速度が速くなり、その結果得られるポリマーの粘度が高くなる、一方、不活性化剤は、反応混合物の中に含まれる不活性化剤の量が増えると、その結果得られるポリマーの粘度を効果的に抑える、即ち下げると理解すべきである。不活性化剤の例には、ポリマー鎖を停止するポリマー末端停止剤が挙げられる。この停止剤の量が増えると比較短的鎖を有するポリマーが生成することになる。触媒は本発明で使用する全ての重合反応で使用することは殆ど確実であると予想される。幾つかの重合系では、触媒は制御手段の制御のもとでモノマー及び／又はオリゴマーに導入され、別の系では触媒は半永久的に一定の速度で導入され、別の粘度制御剤、一般的に不活性化剤、は制御手段の制御のもとで導入される。

30 【0023】好ましくは各粘度制御剤をプレミキサーへ導入する手段は、粘度制御剤を好ましくは液体状態で貯蔵部からチューブ又はパイプ等に沿って所定のプレミキサーへ圧送出来る制御可能なポンプであるのが好ましい。しかしながら、いずれの好適な代替の連続式供給装置も使用出来る。前記ポンプの流量は、0%の流量、即ち粘度制御剤がモノマー及び／又はオリゴマーに導入されない時から、100%流量、即ち粘度制御剤が最大流量でモノマー及び／又はオリゴマーに導入される、まで制御可能であるのが好ましい。最も好ましくは少なくとも1種類の粘度制御剤を供給手段へ導入する手段、一般的に前記のようなポンプ、が制御手段からの信号を受け取って処理するように適合されていて、その手段の信号はポンプを通る粘度制御剤の流量を示す。

40 【0024】制御手段は、本発明による反応装置で製造されるポリマーを制御出来るいずれの適切な制御装置でもよい。制御手段は、1種類以上の粘度制御剤の入力を制御出来るが、好ましくは或る粘度制御剤の入力をいつでも制御するように適合されるのが好ましい。特に、制御手段は、反応室の圧力降下を監視濃度コンピュータ内蔵装置が可能であり、圧力検出手段から圧力降下情報を受け取ること、及びその受け取った情報を粘度制御剤の補償流量を計算出来る形に翻訳して各粘度制御剤をプレ



ミキサーに導入する手段で補償流量を開始させるのに好適な形で計算結果を詳しく説明する信号を送ることが出来るようにプログラム化されることによる。

【0025】好ましくは圧力検出手段は、入口手段と出口手段との間の圧力降下の値を定期的又は連続的に検出出来るマノメーター及びその値を制御手段に送るように適合される圧力伝達装置を含むものがよい。

【0026】一般的に、反応室内の滞留時間は僅か数分、好ましくは約1分以内である。

【0027】過去において、多くのファクター、例えば温度及び触媒濃度、が重合度に影響を及ぼす傾向があるので、前述のような反応室を使う連続系で製造されるポリマーの粘度を制御することは極めて難しいことが判った。ことことは、反応室内の反応混合物／ポリマーによって許容される条件の変動的性質によるのが大半の理由である。しかしながら、本発明は、反応室の入口手段と出口手段との間で起こる圧力降下を測定することによりポリマーの粘度を制御出来ると言う事実を確認した。概略的には、チューブ内の圧力降下は、チューブ内の流体とチューブ壁との間の摩擦力によって生じる。この摩擦力に打ち勝つためにはチューブの入口とチューブの出口との間に或る圧力差が必要である。この圧力降下はポリマーの粘度と関連付けて実験的に決められた。これは流体を押すのに必要な“力”はそれだけ大きいと直観的に理解出来る。普通、圧力降下に影響を及ぼすファクターには、反応器内の液体のホールドアップ、反応混合物／ポリマー流体の密度と温度、反応室寸法（一般的に直径）並びに空気の流れが挙げられる。

【0028】圧力降下の大きさに、特に影響を及ぼすことが確認される3つの最も重要な可変ファクターは、反応室に滞留している間の反応混合物／ポリマーの温度、反応室を通過する反応混合物／ポリマーの流量、及び出口手段から反応室を離れる最終ポリマーの粘度である。温度及び流量を一定に維持することにより所定の粘度のポリマーの製造にとって必要な予め定められた、即ち設定点値（SP）からの圧力降下の偏差を検出してプレミキサーに導入される粘度制御剤の量を調整することによりポリマーの最終粘度の優れた制御を維持することが出来ることが判明した。

【0029】圧力降下のあらゆる変化、即ちプロセス値\*40

$$OV = \frac{100}{PB} \times (SP - PV) = \frac{100}{PB} \times E \quad (1)$$

【0036】式中、PBは、今後、比例帯幅（PB）と呼ぶ値である。

【0037】この関係は、この系のうちで最も単純な形であるが、しかしながら、単一だけで考えると比例制御は完全な制御系にはならない。大抵の場合、その他の制御機能、特に積分又は微分制御機能が安定なプロセスを得るには必要である。

【0038】積分制御機能は、触媒流が変化する速度の※50

\*（PV）は設定点と比較される。SP≠PVの時、差異、即ち制御偏差（E）を使ってモノマー及び／又はオリゴマーに導入するのに必要な前記粘度制御剤の流量の補償量を決めて、Eの値を零に戻す。

【0030】一般的に、Eが正の数の場合、即ちSP>PVの場合、ポリマーの粘度は必要値より低い。そのような筋書きでは、粘度制御剤が触媒のような活性化剤ならば圧力降下を予め定められた値に戻すために（即ち、式中、E=0）、その粘度制御剤の流量を増やす必要がある。粘度制御剤が末端停止剤のような不活性化剤ならば圧力降下を予め定められた値に戻すためにその粘度制御剤の流量を減らす必要がある。勿論、逆にいえば、Eの値が負ならば、即ちSP<PVならば、その結果得られる粘度は必要とされるよりも大きく、従ってプレミキサーへの粘度制御剤の流量は活性化剤の時には減らす、一方、不活性化剤の時には増やす。

【0031】制御手段は、Eの値によって決まる出力値（OV）を決める。出力値は粘度制御剤をモノマー及び／又はオリゴマーに導入する手段（以後、ポンプと呼ぶ）に信号として送られる。

【0032】OV値はポンプの最大流量のパーセンテージとして計算され、100%の場合にはポンプ流量は最大であり、0%は触媒がこの系に導入されない場合である。一般的に、粘度制御剤をモノマー及び／又はオリゴマーに制御しながら導入することに使用する各ポンプは、SP≠PVでない場合、又はそのようになるまで粘度制御剤が一定速度でプレミキサーに導入されるように作動する。

【0033】OVの値を決める最も正確な方法は、単にEとの直線的比例関係でないことが判った。ポンプが反応してEの値が変化する多数の制御機能又は方法は確実に安定なプロセスとするために考える必要がある。3つの最も有意な事項は、比例、積分及び微分制御機能である。

【0034】比例制御機能は、単一の粘度制御剤を使用する縮合重合系の場合の方程式1によるOV（及び触媒流体の速度）と制御偏差Eとの直線比例関係に関するものであり、使用される触媒は：

【0035】

【数2】

※制御である。従って、例えばE値が2倍になると、触媒流は速さとして2倍に調整される。積分機能は、主に極めて早いプロセスに必要である。これは、例えば制御偏差に対する“過剰”反応を避けるように制御手段の動作を制御することが出来る。積分制御機能も永久的制御偏差をなくすことも出来、例えばEが波の形で（波形で）、即ち純粋な比例動作で時間と共に変動する場合、永久的制御偏差が起こる、と言うのは触媒流の変化と圧



力降下への影響との間には遅れがあるので、従って積分制御はそのような偏差を打ち消す。縮合重合系の積分制御は下記の方程式2及び3が誘導される：

$$\frac{\delta(OV)}{\delta t} = \frac{100}{PB \times T_I} \times (SP - PV) = \frac{100}{PB \times T_I} \times E \quad (2)$$

【0040】又は時間で積分すると次式となる：

【0041】

$$OV = \frac{100}{PB \times T_I} \int_0^t (SP - PV) \cdot dt \quad (3)$$

【0042】 $T_I$ は今後、積分時間と呼ぶ定数である。

【0043】微分制御は、 $OV$ （及び触媒流）と制御偏差 $E$ が変化する速度とに関するものである。このことは出力値（及び従って触媒流）は、制御偏差が変化しなければ一定であることを意味する。縮合重合系の微分制御★

$$OV = \frac{100}{PB} \times T_D \times \frac{\delta(SP - PV)}{\delta t} = \frac{100}{PB} \times T_D \times \frac{\delta E}{\delta t} \quad (4)$$

【0045】又は $SP$ がこの場合には一定に保たれるので：

$$OV = - \frac{100}{PB} \times T_D \times \frac{\delta(PV)}{\delta t} \quad (5)$$

【0047】式中、 $T_D$ は以後、微分時間と呼ぶ定数である。

【0048】前記の3種類の制御機能の各々は、 $E$ と $OV$ との関係の総合的制御と言う重要な考え方となるもの◆

$$OV = \frac{100}{PB} \left[ (SP - PV) + \frac{1}{T_I} \int_0^t (SP - PV) \cdot dt - T_D \cdot \frac{dPV}{dt} \right] \quad (6)$$

【0050】調整する必要がある制御手段のパラメータは、 $PB$ 、 $T_I$ 及び $T_D$ である。これらの値を決めることにより反応室の出口手段から離れる、生成したポリマーの粘度を制御することが出来る。

【0051】本発明の別の局面によると、重合反応器の中で予め定められた粘度範囲の液体ポリマーを製造するプロセスが提供され、それは次を含む：1種以上の粘度制御剤を、いろいろな速度でモノマー及び／又はオリゴマー流に加えて反応混合物を生成すること、前記反応混合物を入口手段から反応室へ供給すること、反応室の中で前記反応混合物／ポリマーを重合させた後、得られたポリマーを重合反応器の出口手段で収集すること、反応混合物／ポリマー流量及び温度は実質的に一定値で維持されること、並びに前記入口手段と出口手段との間の圧力降下値は、予め定められた値から前記圧力降下の変動を検出するために適合される制御手段によって監視され、そして前記の変動が起こる場合はコンピュータ処理して少なくとも1種類の粘度制御剤の導入の補償速度を制御することであって、前記補償速度によって入口手段と出口手段との間の圧力降下は予め定められた値に戻されることを特徴とする。

\*【0039】  
【数3】

※【数4】

※

★機能は主に遅い系に必要である、と言うのは、 $OV$ は縮合重合系の場合、下記の方程式4及び5から決めることが出来る $E$ よりも速いからである。

【0044】

【数5】

☆【0046】

☆20 【数6】

◆でありこの関係の総合的制御は次の関係によって3種類の全ての制御機能を入力する必要がある

【0049】

【数7】

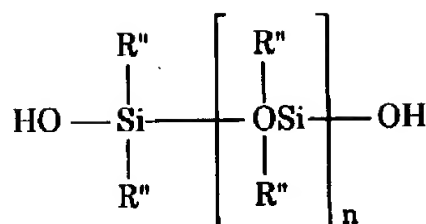
30\*【0052】本発明のプロセスは、シリコン結合-ORラジカルを有するオルガノシリコン化合物の重合による液体オルガノシロキサン物質の製造に特に好ましく、この場合、 $R$ 基の少なくとも一部分が水素原子の場合、 $R$ は水素原子又は最大6個の炭素原子を有するアルキル基を表す。分子当たり少なくとも1個の $R$ 基は水素原子を表すのが好ましく、各 $R$ 基は水素原子を表すのが最も好ましい。本発明のプロセスで使用するオルガノシリコン化合物は、分子当たり多数のシリコン結合-ORを有することが出来るけれども、各分子には僅か2個の-OR基が含まれることが好ましく、このことにより実質的に線状ポリシロキサン物質の生成が促進される。大抵の場合、オルガノシリコン化合物は更にシリコン結合有機置換基を含む。本発明のプロセスでモノマー及び／又はオリゴマーを生成するオルガノシリコン化合物は、オルガノシラン、オルガノシロキサン、シルカルバン(silicarbans)又はそれらの2種類以上の混合物が可能である。

40【0053】好ましいオルガノシリコン化合物はシラノール末端基を有する短鎖線状ポリジオルガノシロキサン物質を含む。この物質は平均的な次式を有する：

\*50

【0054】

【化1】



【0055】式中、 $n$ は好ましくは僅か300の値を有する整数であり、そして各 $\text{R}''$ はシリコン結合有機置換基であり、例えば1ないし14個の炭素原子を有する一価炭化水素基、例えば、アルキル、アリール、アラルキル、アルカリール若しくはアルケニル基又は1ないし10個の炭素原子を有する一価の置換炭化水素基、例えばアミノ置換アルキル若しくはアリール基、メルカプトアルキル基、ハロアルキル基、エステル化カルボキシアリル基、ポリオキシアリレン基及びヒドロキシアリル基が可能である。本発明のプロセスで使用されるオルガノシリコン化合物に含まれてよい好適なシリコン結合有機置換基の具体例は、メチル、エチル、プロピル、ヘキシル、ドデシル、テトラデシル、フェニル、キシリル、トリル、フェニルエチル、ビニル、アリル、ヘキセニル、 $-\text{R}'\text{NH}_2$ 、 $-\text{R}'\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{R}'\text{SH}$ 、 $-\text{R}'\text{BR}$ 、 $-\text{R}'\text{Cl}$ 及び $\text{R}'\text{OH}$ であり、式中、 $\text{R}'$ は二価有機基、好ましくは8個未満の炭素原子、例えば $-(\text{CH}_2)_3-$ 又は $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_2-$ 、アリーレン、例えば $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 若しくはアラルキレン、例えば $-(\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)-$ を表す。大半の工業的用途には、少なくとも50%のシリコン結合有機置換基メチル基であり、残りの基はビニル及びフェニル基から選ばれる。全てのシリコン結合有機置換基の少なくとも80%がメチル基であることが更に好ましく、実質的に全てのシリコン結合有機置換基がメチル基であることが最も好ましい。好ましいポリジオルガノシロキサンでは各 $\text{R}''$ はメチル基を表し、 $n$ は10ないし300、更に好ましくは50ないし150、最も好ましくは75ないし100を有する。

【0056】原則として、オリゴマーが本発明のプロセスによって得られるポリマーより短いシロキサン鎖長を有する限り、前述のようなシロキサンポリマーであるオルガノシリコン化合物は、本発明の目的に対するオリゴマーと見なすことにする。

【0057】本発明のプロセスでは、極めて狭く高粘度範囲のシラノール末端停止ポリジオルガノシロキサンは、モノマー及び／又はオリゴマーへの触媒の導入を制御することにより製造することが出来る。しかしながら、本発明の第1局面で考察しているように、不活性化剤基の導入によって縮合物を制御することが出来、その場合、そのような不活性化剤基の導入の速度を利用して触媒導入の速度とは反対に、ポリマー粘度を制御するこ

とが出来る。一般的に、その結果得られポリマーはトリオルガノシロキシ単位で末端停止される。末端停止プロセスは、シラノール末端基をトリオルガノシロキシ基で置き換えて更なる縮合反応を防ぐのが目的である。このことはトリオルガノアルコキシシラン又はトリオルガノシラノールをモノマー及び／又はオリゴマーに組み入れることにより達成出来る。そのようなシランの例は、トリメチルメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルビニルエトキシシラン及びアミノプロピルトリメトキシシランである。或いはまた、好ましいのは、一方の末端では、トリオルガノシロキサン基であり、そしてもう一方の末端ではヒドロキシルジオルガノシロキサン基で末端停止されるポリジオルガノシロキサン物質を反応混合物の中に使用出来る。尚、更に代替方法は、トリオルガノシロキサン、例えば $\text{R}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiR}_3$ 、だけを有する低分子量のポリジオルガノシロキサンを使用することである。しかしながら、後者を使用するには、シロキサン $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を開裂するのに或る程度の活性を有する触媒が必要である。好適なトリオルガノシロキサン末端停止単位には、種々の物質が挙げられる、例えば、トリアルキルシロキサン、ジアルキルアルケニルシロキサン及びジアルキルアリールシロキサン、例えばトリメチルシロキサン、トリエチルシロキサン、ジメチルビニルシロキサン及びジメチルフェニルシロキサン。尚、その他の方法には、シラザン、例えばヘキサメチルジシラザンの使用がある。

【0058】本発明の好ましいプロセスは、縮合反応による種々のオルガノシロキサン生成物の製造に使用するのに好適である。本発明の好ましいプロセスは、モノマー及び／又はオリゴマーであるオルガノシリコン化合物を、所望の速度の重合が起こる温度で触媒と接触させることを含む。使用される温度は、約30℃ないし300℃の範囲であることがポリシロキサン物質の製造には好ましい。

【0059】前記より低い温度では、反応は通常は遅すぎて工業的には成り立たない。重合反応は50ないし200℃の温度が更に好ましい。70ないし180℃で行なうのが最も好ましい。

【0060】本発明によるプロセスは、長鎖ポリマーを生成するために、平衡化反応によりデカメチルシクロペンタシロキサン、及びオクタメチルシクロテトラシロキサンのようなシクロシロキサンの重合にも利用出来る。

【0061】反応混合物の中のオルガノシリコン化合物の重量基準で0.001ないし5重量%の触媒を使用することが好ましく、確実に所定の粘度を有する最終生成物を生成するように多かれ少なかれ触媒は何時も使用して触媒の導入速度は変更することが出来るが、その速度は前記の定義のE値によって決まる。触媒は好ましくは液体又は溶液の状態で供給されるのが好ましい。反応プロセスにとってはいかなる好適な触媒も含むことが出来

る。触媒のなかには縮合反応を促進するものもあるが、平衡化触媒としても作用する。これらの例には、硫酸、塩酸、ルイス酸、水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、テトラブチルホスホニウムシラノレート及びアミンが挙げられる。好ましくはないけれども前記の触媒は有用である、但し、ポリマーの中に低分子量種が存在するならば避けなくてもよく、或いは触媒がポリマーの再配列の前に不活性化される場合である。更に好ましいのは縮合用の特定の触媒である。これらには、ドデシルベンゼンスルホン酸、*n*-ヘキシルアミン、テトラメチルグアニジン、ルビジウム又はセシウムのカルボン酸塩、マグネシウム、カルシウム又はストロンチウムの水酸化物並びに当業界で周知のその他の触媒が挙げられ、例えば英国特許明細書第895091号、英国特許明細書第918823号及びEP明細書第382365号に記載されている。ホスホニトリルクロライド系の触媒も好ましく、例えば、米国特許第3,389,388号、及び米国特許第4,564,693号又はEP明細書215470号によって調製される前記の触媒、並びに次式を有する英国特許公報第2252975号に記載されているホスホニトリルハライド触媒、 $[X(PX_2=N)_sPX_3]^+ [MX_{(v-t+1)}R^{III}_t]^-$ 、式中、Xはハロゲン原子を示し、MはPaulingのスケールによる1.0ないし2.0の電気陰性度であり、 $R^{III}$ は最大12個の炭素原子を有するアルキル基であり、sは1ないし6の値であり、vはMの原子価、即ち酸化状態であり、そしてtは0ないしv-1の値である。特に平衡化反応系において使用出来るその他の触媒は、EP0860461及び欧州特許明細書第99306738、8号に記載されているホスファゼン系タイプの触媒である。

【0062】重合反応の停止は、必要に応じて慣用で周知の方法で実施してよい。例えば反応混合物/ポリマーの温度は触媒が活性である点より低くなることがある。或いはまた、反応混合物/ポリマーは触媒が例えば分解により不活性になるまで加熱されることもある、但し、ポリマーはそのような作用によって影響を受けないと言う仮定である。また、別の代替の停止手順は不活性化剤を導入することである。このことは使用される触媒タイプによって決まり、触媒が酸性かアルカリ性の場合には、中和剤が可能となる。好適な中和剤には、アミン、エポキシ化合物及び弱酸物質が挙げられる。

【0063】本発明によるプロセスは、極めて高粘度のポリマー、例えば25℃以上で1000000mm<sup>2</sup>/秒のポリマーを提供することが出来るが、25℃で最大約500000mm<sup>2</sup>/秒の粘度を有するポリマーを製造するのに使用するのが好ましい。本発明のプロセスによって製造され、その結果得られるポリマーは、オルガノシリコン化合物業界ではよく知られているように、いろいろな用途に有用である。本発明は、別の局面で本発

明のプロセスによって製造される液体ポリマー、特に本プロセスによって製造された液体オルガノシロキサン材料を提供する。好適な用途の例には、撥水性を付与するための織物の処理、紙をコーティングして高度な剥離性表面とすること、封止剤及び接着製品の製造並びにエラストマー形成組成物の製造が挙げられる。

【0064】先行技術よりも本発明のシステムには多くの利点があると理解すべきであって、例えば本明細書に記載しているような粘度の制御によって所定の仕様に合致しないポリマーが出口手段を離れる前に偏差の修正が出来るような方法で $E \neq 0$ の値が検出される。更に、出口手段を離れるポリマーは多数の気孔を含み、従ってポリマー粘度は測定が極めて難しい。

【0065】本発明を実施例により、そして付図を参照しながら以後、説明する。

【0066】更に、全ての部及びパーセンテージは重量で表している、本発明のプロセスを説明する実施例も説明する。

【0067】図1を見ると、例示の反応器(1)は、入口手段(2)、炭化鋼反応室(3)、断熱ジャケット(4)及び出口手段(5)から成る。単純にするために、線状反応室を図1に示しているが、普通は、次の実施例で使用する長さの反応室はらせん形である。入口手段(2)はコンプレッサー(示されていない)からの圧縮空気を熱交換器(7)に通す圧縮空気ライン(6)を含む。第2圧縮空気供給部(8)は、この場合、2方向流体ノズルである噴霧装置(9)に接続されている。触媒と混合するために供給ラインに沿って配置されたプレミキサー(11)及びその他の任意の粘度制御剤、一般的に末端停止基剤、と混合するために設置されたプレミキサー(12)を有する、反応混合物の供給ライン(10)は噴霧装置(9)にも接続している。触媒及びその他の粘度制御剤(必要に応じて)は、供給ライン(13)及び(14)によってプレミキサー(11,12)に導入され、前記の粘度制御剤の導入速度は、ポンプ(15)及び(16)によって各々制御される。モノマー及び/又はオリゴマーは熱交換器(25)を通り、ライン(10)に供給される。熱交換器(25)は、前記モノマー及び/又はオリゴマーが予め定められた温度に達するまでモノマー及び/又はオリゴマーがライン(10)へ進入するのを防ぐために使用される三方スイッチを有する。反応室(3)は円形断面を有するチューブであり、一般的に内径50.8mmで全長25mを有するらせん形(示されていない)に成形されている。断熱ジャケット(4)は反応室(3)の外壁(17)を取り囲み反応室(3)を予め定められた一定温度に維持する。出口手段(5)は中和剤(19)用の入口、脱気タンク(20)から成り、このタンクには、抜き出し装置(21)、濾過装置(22)及び排液点(drum-off point)(23)が接続されている。マノメータ

ー（示されていない）を使って入口手段（2）と出口手段（5）との間の圧力降下を測定してその結果得られる圧力降下は圧力送信器（示されていない）によってシステム制御手段（24）へ送信される。制御手段（24）は反応室の全長に沿って圧力降下を常時監視する。制御手段（24）はポンプ（15）及び（16）に接続されていて、反応混合物の中に入れられている触媒及びその他の粘度制御剤（使用される場合）の各流量を制御することが出来る。

【0068】使用の際には、モノマー及び／又はオリゴマーはライン（10）に取り付けられた熱交換器（25）を通過して供給され、一方、粘度制御剤は、必要に応じてプレミキサー（11）及び（12）で反応混合物の中に導入される。その結果得られる反応混合物は、ライン（8）からの或る量の圧縮空気と一緒に噴霧装置（9）に供給される。ライン（6）から供給される別の加熱圧縮空気によって噴霧反応混合物に発泡が起こり一定流量で反応室（3）を通過する。出口手段（5）では、中和剤がライン（19）からポリマーと圧縮空気との発泡状混合物に加えられる。次に、その結果得られる中和済みの混合物は脱気（21）、濾過（22）された後、ドラムの中に収集される。実質的に一定の圧力降下値を維持するために、制御手段（24）はマノメーターに接続されている圧力送信器からの信号を受け取ることによりEの値を監視する。圧力降下の変化が起こると、制御手段（24）はいろいろな制御可能な粘度制御剤ポンプ（触媒用には（15））に信号を発してポンプ（15）の作動により流量の補償変化が発生してEの値の変化を補償して圧力降下を予め定められた値（E=0）に戻す、これによって得られるポリマー粘度は所定の範囲内にあることが確保される。

【0069】さて、図2を見ると、グラフ2aは、重合プロセスが $t_x$ 時間、4000ミリバール（mbar、 $4 \times 10^5$  Pa）と言う安定した圧力降下、即ちE=0、で運転されていて、従って一定速度の粘度制御剤、この場合は触媒、がこの時間にプレミキサー（11）に導入されたことを示している。しかしながら、時間 $t_x$ では、図2aでも図2bでも判るように、圧力が時間と共に直線状に上昇を開始している。

【0070】制御手段（24）の作動によって、ポンプ（15）からの補償量の触媒が導入される。記載されている説明のように異なる制御機能の効果が図3aに示されていて、この場合、図3aのよと比例（P）制御機能では、制御偏差に比例して触媒流が一定の減少をしていることが判る。積分（I）制御機能（図3b）は、初めは触媒流はP制御より遅くて調整されているが、制御偏差が増大し続けるように段々と速く調整されている。微分（D）制御機能（図3c）は、触媒流が段階的に変化している。累積した全流量変化は前記方程式6と一致する。

【0071】純粋なOHポリマーの縮合の比例帯幅（PB）の値は一定ではなく、従って装置の円滑な開始には注意が必要であることが判った。これはそのような系の粘度制御剤は触媒が普通だからであり、その系が運転し始める時のプロセスの最初の相ではプロセスの開始では触媒流量を極めて素早く調整（特に、初期に高い触媒使用量を必要とする場合）し、プロセスが安定（少ない触媒使用量）すると触媒使用量は少なくする必要がある。この問題を解決するために比例帯幅の値は表1に示すように出力値によって調整される。

【0072】

【表1】

出力値 (%)	PB
0	2500
6	2500
12	1250
26	580
50	300
99	150

表1:

いろいろな出力値に対する比例帯幅

【0073】触媒は一定速度で系に加えられるのが普通なので、前記のことはEを補償するために使用される粘度制御剤が末端停止剤の場合には、通常は必要ではない。比例帯幅の値は、OVが高い時は低いことが注目される、このことは反応が始まると圧力がSVより大幅に低いので、OVは高くなること、従って大きい比例制御作用が存在することを意味する。しかしながら、この系が定常状態に達してしまうと、OVは小さく、高度の比例帯幅が適用される（即ち、低い比例制御作用）。

【0074】

【実施例】実施例1

本実施例は、内径50mm及び長さ約25mのらせんコイルを有する反応器を使い、粘度330000mm<sup>2</sup>/秒（目標範囲300000ないし360000mm<sup>2</sup>/秒）を有するOH末端停止ポリジメチルシロキサンポリマーのポリ縮合を説明する。

【0075】低粘度の線状シラノールモノマー及び／又はオリゴマー（粘度70mm<sup>2</sup>/秒）を、450kg/時の制御速度で供給手段から入口手段に供給した。このモノマー及び／又はオリゴマーは、触媒と混合するためにプレミキサーに導入する前に熱交換器の中で加熱して再循環した。所要の温度は155℃であった。

【0076】反応混合物／ポリマーを反応室に通すのに使用する空気は反応室に導入する前に熱交換器で200℃の温度まで加熱した。反応混合物も空気も所望の温度に達すると触媒をモノマー及び／又はオリゴマー流の中に導入した。触媒、即ちホスホニトリルクロライドは、ジクロロメタンのリットル当たり40gの量でモノマー及び／又はオリゴマー流に加えた。触媒の流量はProminent（登録商標）マイクロガンマポンプによ

て運転されていて、このポンプは更に、Fisher & Porter 型式5000コントロールユニットからの4/20mA信号によって制御されている。

【0077】反応室のSV値は約2750ミリバールに設定された。

【0078】ポリ縮合反応は進行して、175Nm<sup>3</sup>/時の流量の加熱空気流によって運ばれるとシラノールが低濃度（即ち、高粘度）になった。

【0079】流量及び温度が一定に保たれて、反応室内で起こる縮合反応によって粘度の上昇し、従って反応器内は圧力降下PVする。この系は応答時間が極めて短く、Eの値の変化にตอบสนองして触媒をモノマー及び／又はオリゴマーへ導入する速度を増減することによりEの値は実質的に零に維持された。出口手段においてデカメチルシクロペンタシロキサン流体に希釈されたトリヘキシルアミン144g/リットル混合物をポリマーに注入して触媒を中和することにより安定なポリマーが生成する。ダイナミックミキサーを使ってポリマー中の中和剤を確実に十分に分散した。最後に、ポリマーは分離器の中で空気と分離した。

#### 【0080】実施例2

内径50mmで長さ25メートルの反応室を使って粘度60000（範囲は57000ないし63000）を有するトリメチル末端停止ポリマーの製造

【0081】本実施例では、触媒導入の速度は一定速度で維持され、圧力降下変化を補償するのに使用され粘度制御剤は、末端停止剤、即ち50mm<sup>2</sup>/秒の粘度を有するトリメチルシロキサン末端停止型ポリジメチルシロキサンであった。モノマー及び／又はオリゴマーへの末端停止剤の当初の流量は、～10kg/時であった。この場合、縮合反応も再配列反応も起こり、圧力降下が増えると粘度は上がり、この系の末端停止剤の量も増やすことが必要である。実施したプロセスは実施例1で説明したのと基本的には同じであるが反応混合物/ポリマーの流量は170℃の温度で250kg/時であり、空気流量は200℃で250Nm<sup>3</sup>/時であった。この場合も触媒は40g/リットルの濃度にジクロロメタンで希釈したホスホニトリルクロライドであり、2ml/分の一定速度でモノマー及び／又はオリゴマーの中に供給した。

【0082】中和剤を出口手段の中でポリマーに加えた。中和剤は、デカメチルシクロペンタンシロキサンに溶解したトリヘキシルアミンの144g/リットルの混合物であり、5ml/分の速度で導入した。SVの値は1930ミリバールで採取した。表2は、28時間にわたって得られたポリマーの粘度の変動を示している。表2のグラフ図を図4に示している。

#### 【0083】

【表2】

表2

時間 (時)	粘度 (cP)
1	57669
2	57800
3	58994
4	59111
5	59242
6	57276
7	58194
8	58456
9	57538
10	56752
11	57931
12	57276
13	57141
14	57407
15	57276
16	57669
17	57230
18	56752
19	56490
20	58456
21	58856
22	58718
23	60029
24	56490
25	58456
26	58952
27	56490
28	58635

平均値 57903  
= 59694

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】反応器の略図である。

【図2】反応プロセスの過程において、反応器の両端での圧力降下の変化を示すグラフの例である。

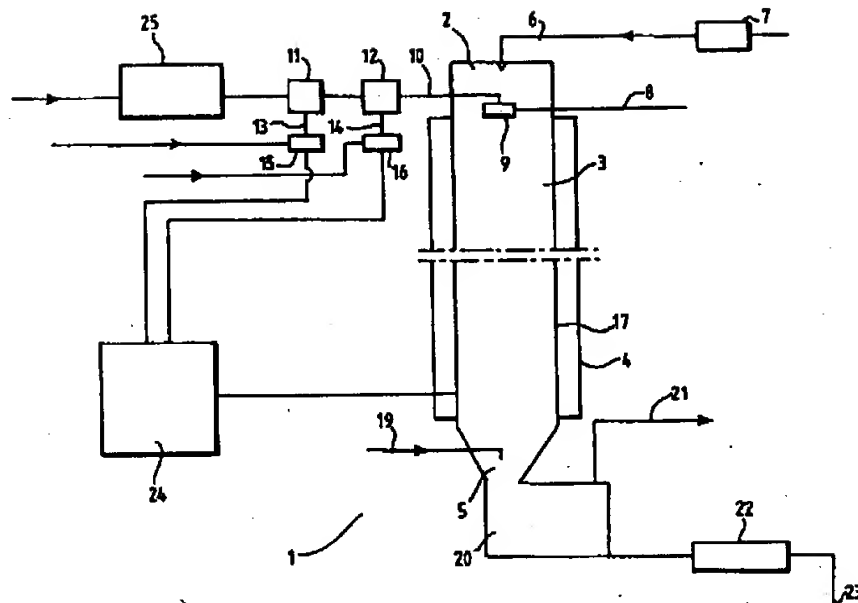
【図3】図2の圧力降下の変化に反応する3種類の主要な制御機能を示すグラフの例である。全ての粘度値は別に断らない限り25℃の値である。

【図4】本発明による装置を使って製造したポリマーについて時間による最終生成物の粘度の変動を示すグラフである。

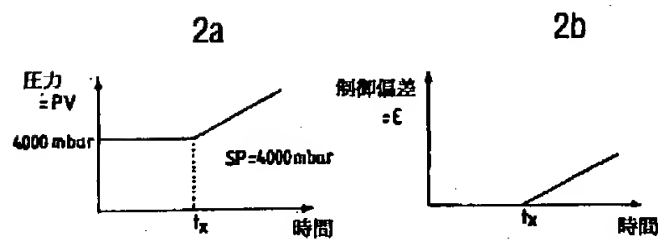
#### 【符号の説明】

- 1 反応器
- 2 入口手段
- 3 反応室
- 4 断熱ジャケット
- 5 出口手段
- 9 噴霧装置
- 11, 12 プレミキサー
- 15, 16 ポンプ
- 25 熱交換器

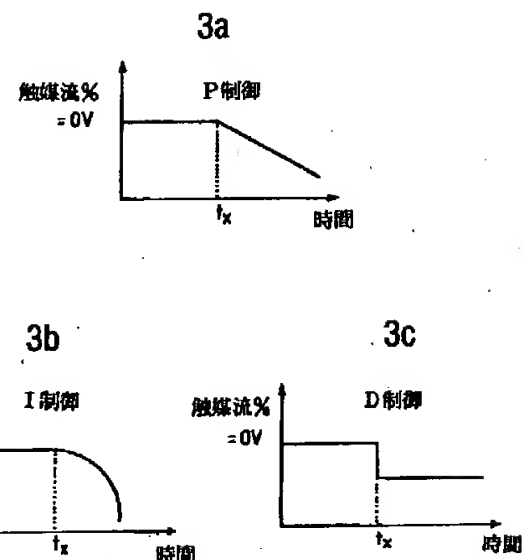
【図1】



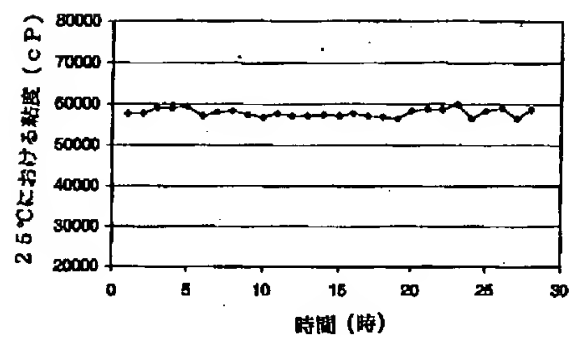
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(71)出願人 592015259  
PARC INDUSTRIEL, 7180  
SENEFFE, BELGIUM